

DERWENT-ACC-NO: 1985-280987

DERWENT-WEEK: 198545

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Copolymer coated compsn. prepn. - by coating  
substrate  
chloride,  
film with copolymer latex of vinylidene!  
methacrylonitrile and/or methyl methacrylate

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI CHEM IND CO LTD [ASAHI]

PRIORITY-DATA: 1984JP-0046992 (March 14, 1984)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
<u>JP 60192629 A</u>	October 1, 1985	N/A
006 N/A		
JP 91015540 B	March 1, 1991	N/A
000 N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 60192629A	N/A	1984JP-0046992
March 14, 1984		
JP 91015540B	N/A	1984JP-0046992
March 14, 1984		

INT-CL (IPC): B32B027/30, B65D065/40, C08F214/08, C08J007/04, C09D003/74

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60192629A

BASIC-ABSTRACT:

Substrate film is coated with a copolymer latex comprising at least 91 wt.% of vinylidene chloride and methacrylonitrile and/or methyl methacrylate in such a manner that no protrusion is observed on the surface of the coated film under observation with an electron microscope.

The substrate is pref. paper or a sheet of plastic material (e.g.

polyester or  
Nylon), regenerated cellulose or low heat-resisting film laminated  
with a high  
heat-resisting film. The substrate is opt. coated with an adhesive  
primer with  
the copolymer latex and dried. The coated substrate is heat treated  
in an oven  
at a temp. capable of partly melting the coated copolymer film and  
promoting  
the crystallisation of the copolymer.

ADVANTAGE - The coated polyvinylidene chloride film shows a low water  
vapour  
transmitting rate of not less than 1 g/m<sup>2</sup>. day at 40 deg.C and a  
relative  
humidity of 90 % and O<sub>2</sub> transmitting rate of not more than 1 cc/m<sup>2</sup>.  
day and  
high flexing resistance at 20 deg.C.

CHOSEN-DRAWING: Dwg. 0/6

TITLE-TERMS: COPOLYMER COATING COMPOSITION PREPARATION COATING  
SUBSTRATE FILM

COPOLYMER LATEX POLYVINYLIDENE CHLORIDE METHACRYLONITRILE  
METHYL  
METHACRYLATE

DERWENT-CLASS: A14 A82 G02 P73 Q34

CPI-CODES: A04-D03A; A04-E07; A04-F06E1; A12-B07A; G02-A05;

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 1744S; 1745U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0007 0037 0206 0209 0042 0043 0231 1283 1291 1982 2023  
2066 2105  
2276 2307 2371 2413 2430 2436 2437 2504 2513 2514 2600 2625 2628 2654  
3252 2661  
3255 2719 2725 2726 2668 0383 0838 2122 0502 3013 0537 0384 0503 3014  
0538 0839  
2123

Multipunch Codes: 014 030 034 04- 06- 062 063 071 072 074 075 077 09-  
141 143  
144 15& 15- 252 253 264 27& 303 318 324 331 387 397 428 431 435 436  
442 443 477  
494 504 54& 540 541 546 551 560 563 566 57& 575 596 597 600 602 679  
691 014 030  
034 04- 06- 062 063 071 074 075 077 081 082 09- 141 143 144 15& 15-  
252 253 264

27& 303 318 324 331 387 397 428 431 435 436 442 443 477 494 504 54&  
540 541 546  
551 560 563 566 57& 575 596 597 600 602 679 691 014 030 034 04- 06-  
062 063 071  
072 074 075 077 081 082 09- 141 143 144 15& 15- 252 253 264 28& 303  
318 324 331  
387 397 428 431 435 436 442 443 477 494 504 54& 540 541 546 551 560  
563 566 57&  
575 596 597 600 602 679 691

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1985-121934

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1985-209589

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-192629

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

B 32 B 27/30  
C 09 D 3/74  
// B 32 B 27/10  
B 65 D 65/40  
C 08 F 214/08  
C 08 J 7/04

識別記号

府内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)10月1日

6762-4F  
6516-4J  
7112-4F  
6727-3E  
7349-4J  
7446-4F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 共重合体被覆物

⑯ 特願 昭59-46992

⑰ 出願 昭59(1984)3月14日

⑱ 発明者 小谷 貴彦 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

⑲ 発明者 日吉 和彦 延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

⑳ 出願人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明細書

特に強い。

1. 発明の名称

共重合体被覆物

2. 特許請求の範囲

基体と、91重量%以上の塩化ビニリデンとメタクリロニトリルおよび/またはメタクリル酸メチルの共重合体ラテックス塗膜で構成され、電子顕微鏡観察に於て少なくとも該塗膜表面にラテックス粒子輪郭が実質的に認められない構造を有する共重合体被覆物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、基体と塩化ビニリデン共重合体ラテックス塗膜で構成された共重合体被覆物に関するものである。

塩化ビニリデン共重合体被覆物は食品包装材料の構成要素として運用されているが、近年食生活と食品流通の多様化が進むにつれその性能に対する市場の要求は高度となってきた。なかでも、該被覆物の最も重要な機能であるパリヤー性(防湿性やガス遮断性)については、高性能化の要求が

この市場要求に応ぜんと、従来から多数の技術が提案されており商品化されているものもある。これらは主に、塩化ビニリデン共重合体塗膜の単位厚みあたりのパリヤー性を改良すべく塩化ビニリデンと共重合体を構成するモノマーユニットの種類やその比率、即ち共重合体組成を変更したもの、被覆物を構成する塩化ビニリデン共重合体塗膜の総厚みを大としたもの、もしくは上記両者を組合せたものであつた。

しかしながら、これら従来の技術に依り得られる高パリヤー性の被覆物は性能に不満が有ることが判明した。

というのは、食品包装体は流通過程に於て好まざることではあるが際々にして屈曲することがあるが、耐屈曲性の劣る包装材料ではピンホールが生じパリヤー性が著しく低下してしまうのである。ところが、パリヤー性を付与する目的で用いられる塩化ビニリデン共重合体は高い結晶化度を有するため、上記従来技術に依りパリヤー性を高め

た被覆物では、さらに結晶化度が高いかまたは厚みが大であるため塗膜が脆く耐屈曲性が劣るものである。

本発明者らは、以上述べた問題点を解決し、耐屈曲性に優れた極高パリヤー性の塩化ビニリデン共重合体被覆物を得んものと競意検討を行ない本発明を成すに至つた。

即ち、本発明は、基体と、91重量%以上の塩化ビニリデンとメタクリロニトリルおよび/またはメタクリル酸メチルの共重合体ラテックス塗膜で構成され、電子顕微鏡観察に於て少なくとも表面にラテックス粒子輪郭が実質認められない構造を有することを特徴とする共重合体被覆物に関するものである。

本発明の基体としては、プラスチック、再生セルロースおよび/または紙からなるフィルム、シートまたは成形物が挙げられる。プラスチックの場合にはポリエステルやナイロン等の耐熱性のものが好ましいが、耐熱性が劣るものであつても耐熱性の有るものと貼り合せて使用する等の場合は

何ら問題は無い。

本発明に言う少なくとも塗膜表面にラテックス粒子輪郭が実質認められない構造とは、共重合体ラテックス塗膜の表面を後述の方法に依り電子顕微鏡観察した場合、もとのラテックス粒子に由来する半球形の突起状物が連続して見られないものを言い、第3図、第4図および第6図に電子顕微鏡写真を示したものがこれに該当する。この様な構造を有する塗膜で構成された被覆物はパリヤー性が非常に優れているのはもちろんであるが屈曲に依るパリヤー性の低下が著しく改善されたものである。

また、第1図、第2図および第5図に電子顕微鏡写真を示したものは、ラテックス粒子に由来する半球形の突起状物が連続して見られるが、こういった構造を示すものは本発明の塗膜では無い。上記の塗膜で構成された被覆物は、パリヤー性も劣るのだが、特に屈曲によるパリヤー性の低下が甚しい。

本発明の塗膜をなす共重合体ラテックスは公知

であるが、本発明にて規定する共重合組成の場合にのみ本発明の塗膜構造とすることに依り目指す高性能な被覆物となるのである。

即ち、共重合体の塩化ビニリデンユニットの含有量が91重量%未満では単位厚みあたりのパリヤー性が劣るため、所量のパリヤー性を示す被覆物をなした場合塗布量が大となり耐屈曲性が劣る。さらに該ユニットの含有量が本発明の下限を大きく下回れば、莫大な塗布量となり全く実用的でない。塩化ビニリデンユニットは96重量%以下であるのが好ましい。

また、塩化ビニリデンユニット以外の共重合体を構成するモノマーユニットとしてはメタクリロニトリルおよび/またはメタクリル酸メチルがパリヤー性の点で優れている。ラテックスの塗工性を向上する目的でパリヤー性を損なわない程度、目安は1重量%以下、アクリル酸および/またはメタクリル酸を用いることができる。

次に本発明の共重合体被覆物を得る方法の例を述べる。

本発明で規定した組成からなる共重合体ラテックスを必要に応じて接着性下塗り剤を介して塗布乾燥することに依り被覆した基体を高温に保つたオーブン中に投入して熱処理する。必要に応じてその後適当な温度にて結晶化を促進せしめる。熱処理では被覆基体は少くとも共重合体の結晶の一部を融解せしめる温度で加熱される。

本発明の塗膜構造が形成される共重合体種塗膜厚さによって具体的な温度時間は変動するが共重合体や基体の熱劣化を起こさせる過度は加熱条件での加熱は好ましくない。

こうして得た共重合体被覆物は極高パリヤー性を有した場合でさえ屈曲前後のパリヤー性の比がおおむね3以下となる、すばらしい耐屈曲性を有するものである。

ここで言う極高パリヤー性というのは、防湿性に於ては、40°C相対湿度90%の条件下での水蒸気透過率(WVTR)が1g/m<sup>2</sup>日以下であり、ガスパリヤー性に於ては、20°C相対湿度100%の条件下での酸素透過率(O<sub>2</sub>TR)が100/m<sup>2</sup>・

ata. 日以下であることを示す。

また、本発明の共重合体被覆物は従来技術に依るものより外観が優れている。というのは、ラテックスは乾燥過程に於て細かな凹凸を生じる性質が有るため生成した塗膜に所謂油膚現象が見られるわけだが、ラテックスの塗布量が大となる程加速度的に顕著となるのである。しかるに、本発明においては塗膜構造が緻密なためか、従来技術に依るものに比らべて所望のパリヤー性を得るに必要な塗布量が小さいため油膚現象の程度が小さく外観が良好なのである。

本発明の共重合体被覆物は単体で、または印刷や金属蒸着を施したり、他のプラスチックフィルムや紙等をラミネートした形態で食品包装材料として用いて、内容物の湿り、酸化劣化や内容物の含むガスの放散を防ぐものである。また、防湿性やガス遮断性を必要とする他の用途に於ても有用なものである。

以下に例を挙げて本発明を詳細に説明するが、これに先だって測定法等について述べる。

を用い倍率35,000にて観察した。

#### (7) 外 質

試料の塗膜につき、細かな凸凹、所謂油膚現象の有無、および白濁の有無を目視観察した。

#### (8) 塗布量

試料を一定寸法に裁断したものをテトラヒドロフランにて良く洗浄して塗膜を溶解せしめ、洗浄前後の重量差から求めた。

#### (9) 塩化ビニリデンユニットの含有量

ラテックスを温メタノール中に於て凝析し乾燥して得た樹脂につき、Shooniger の酸素フラスク燃焼法に依り求めた塗膜含有量から塩化ビニリデンユニットの含有量を計算した。

#### 実施例 1

ラテックスを下記の方法にて得た。

ガラスライニングを施した耐圧反応器中に水8.5重量部、アルキルスルホン酸ソーダ（バイエルワロード）0.15重量部および過塩素酸ソーダ0.10重量部を仕込み、脱気した後内容物の温度を55℃に保つた。これとは別の容

#### (1) W V T R

JIS Z-0208に準じて測定した。

#### (2) フレックステスト

ゲルボフレックステスター（理学工業）を用いて20℃相対湿度55%の霧氷気下にて200回機械もみを行なつた。

#### (3) フレックス W V T R

フレックステストした試料につき上述の如くW V T Rを測定した。

#### (4) O<sub>2</sub> T R

20℃相対湿度100%の霧氷気下にて十分調湿した試料につき、20℃相対湿度100%の条件下でASTM D-3958に準じて測定した。

#### (5) フレックス O<sub>2</sub> T R

フレックステストした試料につき上述の如くO<sub>2</sub> T Rを測定した。

#### (6) 電子顕微鏡観察

約300Åの厚みに金蒸着した試料の塗膜表面を、走査型電子顕微鏡T-350（日本電子）

器に塩化ビニリデン9.5重量部とメタクリロニトリル5重量部を計量混合してモノマー混合物を作成した。前記反応器中にモノマー混合物の10重量部を仕込み攪拌下反応を進行させた。反応器の内圧が降下することで反応が殆んど進行したことを確認した後、1.5重量%水溶液のアルキルスルホン酸ソーダ1.0重量部（有効成分として1.5重量部）を圧入し、しかる後モノマー混合物の残り全量を1.5時間にわたつて連続して定量連添した。更に内圧が十分降下するまで反応を進行させた。かくして得られたラテックスに、20℃に於ける気液界面張力が4.2mN/mとなるように1.5重量%水溶液のアルキルスルホン酸ソーダを加えた。

なお、ラテックスの樹脂分の塩化ビニリデンユニット含有量を測定したところ94.9重量%であった。

該ラテックスを厚さ12μの2軸延伸ポリエチレンフィルムに乾燥塗布量が12g/m<sup>2</sup>となるようマイナーパーにて塗布し、100℃に保つたオーブン中で30秒間乾燥した。続いて100℃

および130～190°Cの間を10°Cきざみの温度に保つたオーブン中で15秒間熱処理し、更に40°Cに保つたオーブン中で2日間エージングして十分結晶化を進行させた。

かくして得られた被覆フィルムの表面の電子顕微鏡観察を行なつたところ、熱処理しなかつたものおよび熱処理したが温度が150°C以下であつたものではラテックスの粒子輪郭が認められたが、160°C以上にて熱処理したものでは実質認められず本発明の構造の塗膜であつた。

これらにつきWVTR、フレックスWUTR、O<sub>2</sub>TRおよびフレックスO<sub>2</sub>TRを測定した結果を第1表に示した。表中の番号のうち、1は熱処理をしなかつたもの、2は100°Cにて熱処理したもの、3は130°Cにて熱処理したもの、以下9まで10°Cきざみの温度にて熱処理したものに対応する。

明らかに、ラテックスの粒子輪郭が実質認められない塗膜を有する被覆フィルムは極高パリヤー性を示すにもかかわらず耐屈曲性のすばらしいものである。

第1表

番号	塗膜の構造	WVTR	フレックスWVTR	O <sub>2</sub> TR	フレックスO <sub>2</sub> TR	備考
1	ラテックスの粒子輪郭が明瞭に観察された(第1図)	5.1	85	6.2	100以上	本発明外
2	同上	2.6	32	5.0	100以上	同上
3	同上(第2図)	1.6	14	1.8	37	同上
4	同上	1.5	9.5	1.2	12.1	同上
5	ラテックスの粒子輪郭が観察されたが、明瞭さに欠けた	1.1	3.4	0.8	4.3	同上
6	ラテックスの粒子輪郭は観察されなかつた(第3図)	1.0	1.5	0.5	1.2	本発明
7	同上	0.9	1.3	0.5	1.0	同上
8	同上	0.9	1.2	0.5	0.8	同上
9	同上	0.9	1.2	0.5	0.8	同上

電子顕微鏡写真に基づき更に詳しく述べる。

第1図は、熱処理をしなかつた被覆フィルムの写真であるが、ラテックスの粒子形態が明瞭に見られる。このものはパリヤー性および耐屈曲性が大きく劣つていた。

第2図は、130°Cにて熱処理した被覆フィルムの写真であるが、これも粒子形態が明瞭に見られる。このものは熱処理しなかつたものより性能の改善は見られたが本発明の性能には及ばない。

第3図は、160°Cにて熱処理した被覆フィルムの写真であるが、粒子形態が見られず本発明の塗膜構造となつている。このものはパリヤー性、耐屈曲性に優れ満足な性能を示した。

第4図は、190°Cにて熱処理した被覆フィルムの写真であるが、粒子形態は全く見られなかつた。このものの性能は大いに満足できるものであつた。

#### 実施例2

ラテックスは、塩化ビニリデン93重量部、メタクリロニトリル3重量部、メタクリル酸メチル

3重量部およびメタクリル酸1重量部からなるモノマー混合物について、実施例1と全く同様の方法で得た。

ラテックスの樹脂分の塩化ビニリデンユニット含有量は92.9重量%であつた。

実施例1と同様にしてラテックスを蓋布乾燥したフィルムにつき130、160および190°Cに保つたオーブン中で15秒間熱処理し、続いて40°Cに保つたオーブン中で2日間エージングした。

得られた被覆フィルムの外観は全て良好であつた。

塗膜表面の電子顕微鏡観察を行なつたところ、160および190°Cにて熱処理したものだけラテックスの粒子輪郭が見られなかつた。

また、性能を測定したところ、粒子輪郭が見られなかつたものはパリヤー性と耐屈曲性とともにすばらしいものであつた。結果はまとめて第2表に示したが、表中の番号1～4はそれぞれ熱処理しなかつたもの、130°C、160°C、190°Cに

て熱処理したものに対応する。

#### 比較例 1

ラテックスは、塩化ビニリデン95重量部とアクリロニトリル5重量部からなるモノマー混合物につき、実施例1と全く同様の方法で得たが、塩化ビニリデン以外のモノマーが本発明外のものである。

塗布量を12と20g/m<sup>2</sup>の2水準とし熱処理温度を190℃だけとした以外は実施例1と同様の方法により被覆フィルムを得た。

電子顕微鏡観察では両者ともラテックスの粒子形態は見られなかつたが、12g/m<sup>2</sup>のものでは防湿性が本発明に及ばず、20g/m<sup>2</sup>のものでは耐屈曲性が劣つたばかりか外観も不良であつた。

#### 比較例 2

ラテックスは塩化ビニリデン97重量部とメタクリロニトリル3重量部からなるモノマー混合物につき実施例1と全く同様の方法で得た。このラテックスは樹脂分の塩化ビニリデンユニット含有量は97.1重量%であつた。

熱処理の温度を200℃、時間を60秒間とした以外は実施例1と同様にして得た被覆フィルムにつき電子顕微鏡観察したところラテックスの粒子輪郭が明確に見られ、性能的にも非常に不満なものであつた。この例の電子顕微鏡写真を第5図に示した。

#### 比較例 3

ラテックスは、塩化ビニリデン89重量部、メタクリル酸メチル8重量部とメタクリロニトリル3重量部からなるモノマー混合物について実施例1と全く同様の方法で得た。本ラテックスの樹脂中の塩化ビニリデンユニット含有量は本発明の下限を下回る88.9重量%であつた。

比較例1と同様にして得た被覆フィルムにつき電子顕微鏡観察および性能評価を行なつたところ熱処理を施さなかつたものの(第2表8)は明瞭さに欠けたもののラテックスの粒子輪郭が見られバリヤー性および耐屈曲性が劣り、熱処理を施したもののは粒子輪郭が見られなかつたが、塗布量12g/m<sup>2</sup>(第2表の9)ではバリヤー性が本発

明に及ばず、20g/m<sup>2</sup>(第2表の10)では耐屈曲性が不満であるとともに外観が不良であつた。

第6図に本例の電子顕微鏡写真を示した。

#### 実施例 3

エアナイフおよび熱風ドライヤからなる塩化ビニリデン系ラテックスの連続成形工装置としては極く一般的なコーナーのドライヤの後に、熱風吹き出しノズルと赤外線ヒーターからなる熱処理装置を付加した装置にて、実施例1のラテックスを厚さ12ミクロンの2軸延伸ポリエステルフィルムの片面に施工したが、ドライヤおよび熱処理装置の熱風の温度は各々110℃および180℃とした。

この被覆フィルムを電子顕微鏡観察したところ被覆樹脂表面にラテックス粒子の輪郭はみとめられなかつた。

番号	例	被覆樹脂表面の構造	塗布量 (g/m <sup>2</sup> )	外観			備考
				WVTR WVTR	WVTR O <sub>2</sub> TR	WVTR O <sub>2</sub> TR	
1	実施例2	ラテックス粒子の輪郭が観察された。	12	2.5	21	2.1	良好
2	実施例2	ラテックス粒子の輪郭は観察されなかつた。	12	1.4	8.7	1.0	良好
3	実施例2	ラテックス粒子の輪郭は観察されなかつた。	12	1.0	1.6	0.6	良好
4	実施例2	ラテックス粒子の輪郭が観察された。	12	1.0	1.5	0.6	良好
5	比較例1	ラテックス粒子の輪郭が観察された。	12	1.7	2.3	0.8	良好
6	比較例1	ラテックス粒子の輪郭が観察された。	20	1.1	1.9	0.6	若干白濁 着で不良
7	比較例2	ラテックス粒子の輪郭が観察された(第5図)	12	1.9	15	2.5	33
8	比較例3	ラテックス粒子の輪郭が観察されたが されなかつた(第6図)	12	1.8	2.9	1.2	5.1
9	比較例3	ラテックス粒子の輪郭は観察されなかつた。	12	1.8	2.3	1.0	1.6
10	比較例3	ラテックス粒子の輪郭は観察されなかつた。	20	1.1	1.5	0.6	2.9

被覆フィルムは40℃で2日間エージングした後実施例1と同様に評価したが、パリヤー性、耐屈性および外観の満足ものであつた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図乃至第6図は塩化ビニリデン共重合体ラテックス被覆フィルムの表面を形成しているラテックス粒子の形状を示す電子顕微鏡写真である。

第1図から第4図は各々熱処理温度の異なる前記被覆フィルムの表面を形成しているラテックス粒子の形状的状態を示す。第5図は比較例2のラテックス被覆フィルムの表面を形成しているラテックス粒子の状態を、第6図は比較例6のラテックス被覆フィルムの同様の表面の状態をそれぞれ示す。

特許出願人 旭化成工業株式会社

